

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/010748

International filing date: 07 June 2005 (07.06.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-168046  
Filing date: 07 June 2004 (07.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 July 2005 (07.07.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 6 月 7 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 6 8 0 4 6

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 1 6 8 0 4 6

出 願 人  
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

2 0 0 5 年 6 月 2 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	31-4428
【提出日】	平成16年 6月 7日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	C09D 11/00 B41J 2/01
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
【氏名】	富士写真フイルム株式会社内 矢吹 嘉治
【発明者】	
【住所又は居所】	静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地
【氏名】	富士写真フイルム株式会社内 和地 直孝
【発明者】	
【住所又は居所】	静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地
【氏名】	富士写真フイルム株式会社内 東條 薫
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
【氏名】	富士写真フイルム株式会社内 花木 直幸
【特許出願人】	
【識別番号】	000005201
【氏名又は名称】	富士写真フイルム株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100105647
【弁理士】	
【氏名又は名称】	小栗 昌平
【電話番号】	03-5561-3990
【選任した代理人】	
【識別番号】	100105474
【弁理士】	
【氏名又は名称】	本多 弘徳
【電話番号】	03-5561-3990
【選任した代理人】	
【識別番号】	100108589
【弁理士】	
【氏名又は名称】	市川 利光
【電話番号】	03-5561-3990
【選任した代理人】	
【識別番号】	100115107
【弁理士】	
【氏名又は名称】	高松 猛
【電話番号】	03-5561-3990
【選任した代理人】	
【識別番号】	100090343
【弁理士】	
【氏名又は名称】	濱田 百合子
【電話番号】	03-5561-3990
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	092740
【納付金額】	16,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	特許請求の範囲	1
【物件名】	明細書	1
【物件名】	要約書	1
【包括委任状番号】	0003489	

**【書類名】 特許請求の範囲**

**【請求項 1】**

水溶媒における可視域吸収スペクトルの吸収極大が440～540nm、かつ半値幅が90nm～200nmを示す単一化合物を含む水溶性染料を含有することを特徴とする黒インク組成物。

**【請求項 2】**

前記単一化合物が、色補正染料として用いられることを特徴とする請求項 1 に記載の黒インク組成物。

**【請求項 3】**

前記単一化合物が、1 分子中に2～6個のアゾ基を有し且つフェニール性水酸基を有しないことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の黒インク組成物。

**【請求項 4】**

前記水溶性染料を、インク中に0.1～4質量%含有することを特徴とする請求項 1 ～3 のいずれかに記載の黒インク組成物。

**【請求項 5】**

1 分子中に2～4個の互いに共役するアゾ基を有する水溶性黒染料をさらに含有することを特徴とする請求項 1 ～4 のいずれかに記載の黒インク組成物。

**【請求項 6】**

前記水溶性黒染料が、アゾ基の共役位に水酸基を有することを特徴とする請求項 5 に記載の黒インク組成物。

**【請求項 7】**

前記水溶性黒染料が、発色団中に1 個以下の複素環を有することを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の黒インク組成物。

**【請求項 8】**

前記水溶性黒染料が、会合性を有することを特徴とする請求項 5 ～7 のいずれかに記載の黒インク組成物。

**【請求項 9】**

請求項 1 ～8 のいずれかに記載の組成物を含むインクを、支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 黒インク組成物、およびインクジェット記録方法。

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の構造と特性を有するアゾ染料を含む黒インク組成物（好ましくは画像形成用黒インク組成物（好ましくはインクジェットインク組成物））、及び該黒インク組成物を用いるインクジェット記録方法に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつある。

インクジェット記録方法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニュアス方式と画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式があり、その吐出方式にはピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。

また、インクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶融型）インクが用いられる。

【0003】

このようなインクジェット記録用インクに用いられる着色剤に対しては、溶剤に対する溶解性あるいは分散性が良好なこと、発色性に優れ高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス（ $\text{NO}_x$ 、オゾン等の酸化性ガスの他 $\text{SO}_x$ など）に対して堅牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、更には、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす着色剤を捜し求めることは、極めて難しい。特に、良好な黒色調を有し、且つ高濃度印字が可能であり、光、湿度、熱に対して堅牢である黒インク用の着色剤が強く望まれている。

【0004】

従来より、黒用色素はジスアゾ染料またはトリスアゾ染料が使用されてきているが、これらの染料だけでは青色乃至緑色光に対する吸収が不足して良好な黒色調が得られないことが多い為、これらの青色乃至緑色光を吸収する色補正用の染料が併用されるのが一般的である。このような補正用染料としては、例えば特許文献1や特許文献2に記載されているような染料が提案され、黒色調調整能、発色性、堅牢性、インク保存安定性、耐水性、ノズルの目詰まり等の改良が図られてきた。

しかしながら、従来提案されてきた色補正用染料では、吸収が短波過ぎる為に多量添加する必要があったり、更に別の色補正用の染料が必要になるなどの黒色調調整能に欠ける問題を抱えていた。

【0005】

また、青色乃至緑色光を吸収できる染料も一般に知られてはいるが、堅牢性が劣るために光、熱、環境中の活性ガスへの暴露で色相が大きく変化したり、定着性が不十分であった為に高湿下条件で輪郭部が黄色く滲み出すなどの現象が起きるものが殆どで、更なる改良が必要である。

【0006】

これらの欠点を鑑み、特許文献3には、色補正染料として水溶媒における可視域吸収スペクトルの吸収極大が435nmのトリアジン染料を、ブラック染料に配合することからなるブラックインク組成物が記載されている。

ところが、一般的な黒染料は570～620nmの極大吸収を有しており、該色補正染料を用いたとしても、黒色調の調整に重要な補色関係を考慮すると好適な黒色調が得られないこと

は明らかである（非特許文献１）。

【特許文献１】特開平９－２５５９０６号公報

【特許文献２】特許第３１７８２００号明細書

【特許文献３】特開２００２－３３２４２６号公報

【非特許文献１】「色彩科学ハンドブック（第２版）」，東京大学出版会，１９９８，  
p 560-562

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

本発明は、上記問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。

即ち、本発明の目的は、多量添加または他の色補正染料を必要とせずに、優れた黒色調と高濃度の印刷が可能となり、且つ、発色性、定着性、堅牢性に優れた色補正染料を提供することにある。また、本発明は、かかる色補正染料を用いた印刷用インク組成物や、筆記用の水性インク組成物を提供する。

さらに、本発明の目的は、黒用として良好な色調を有し、高濃度印字が可能で、光およびオゾンに対して堅牢性の高い画像を形成することができ、高湿条件下に保存されても滲みの生じない十分な耐湿性を有するインクジェット記録用インク組成物及びかかるインクジェット記録用インク組成物を用いるインクジェット記録方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明者らは、良好な黒色調調整能を有し、発色性が良好で、光およびオゾンに対する堅牢性が高く、且つ耐湿性にも優れた色補正染料を目指して各種染料化合物を詳細に検討したところ、以下に挙げる特定の構造と吸収特性を有する染料によって上記課題が解決可能であることを見出した。

（１） 水溶媒における可視域吸収スペクトルの吸収極大が４４０～５４０nm、かつ半値幅が９０nm～２００nmを示す単一化合物を含む水溶性染料を含有することを特徴とする黒インク組成物。

（２） 前記単一化合物が、唯一の色補正染料として用いられることを特徴とする（１）に記載の黒インク組成物。

（３） 前記単一化合物が、１分子中に２～６個のアゾ基を有し且つフェノール性水酸基を有しないことを特徴とする（１）または（２）に記載の黒インク組成物。

（４） 前記水溶性染料を、インク中に０．１～４質量％含有することを特徴とする、（１）～（３）のいずれかに記載の黒インク組成物。

（５） １分子中に２～４個の互いに共役するアゾ基を有する水溶性黒染料をさらに含有することを特徴とする（１）～（４）のいずれかに記載の黒インク組成物。

（６） 前記水溶性黒染料が、アゾ基の共役位に水酸基を有することを特徴とする（５）に記載の黒インク組成物。

（７） 前記水溶性黒染料が、発色団中に１個以下の複素環を有することを特徴とする（５）または（６）に記載の黒インク組成物。

（８） 前記水溶性黒染料が、会合性を有することを特徴とする請求項（５）～（７）のいずれかに記載の黒インク組成物。

（９） （１）～（８）のいずれかに記載の組成物を用いることを特徴とするインクジェット用インク。

（１０） （１）～（８）のいずれかに記載の組成物を含むインクを、支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の効果】

【０００９】

本発明の上記黒インク組成物を用いたインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法により、良好な黒色調を有し、印字濃度が高く、しかも光及び環境中の活性ガス

に対して堅牢性の高い画像を形成することができ、高湿下における保存時の画像滲みも大幅に改良される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明についてより詳細に説明する。

〔染料〕

本発明の単一化合物を含有する水溶性染料は、水溶媒における可視域吸収スペクトルにおいて、吸収極大を440～540nm、且つ半値幅を90nm～200nmに有し、ブロードな吸収を達成する染料である（以降、混乱を避ける為、該染料を「短波染料S」と記する）。

本願明細書中、用語「単一化合物」とは、異なる物性を有する複数の化合物ではない化合物を意味する。即ち、水溶媒における可視域吸収スペクトルを測定する場合、複数の化合物を組み合わせることにより所望の吸収極大および半値幅といった物性を示すものではなく、1つの化合物によりかかる物性を示すことを意味する。

短波染料Sは、かかる吸収特性を有している為、ジスアゾ染料またはトリスアゾ染料の吸収スペクトルで不足となりがちな、青色から緑色にかけて広い範囲の光を吸収することができ、色補正染料として好ましい吸収特性を有する。

短波染料Sの吸収極大としては、450～520nmの間であることが好ましく、460～500nmにあることが特に好ましい。

短波染料Sの半値幅としては、100nm～180nmの間にあることが好ましく、110nm～160nmの間にあることが特に好ましい。

【0011】

また、本発明の短波染料Sは、一般的な色素に存在する解離性のフェニール性水酸基を有しないことが好ましく、かかる構造により、使用する受像材料に依存した色調変化が少ない、空気中のオゾン等の酸化性ガスに対する反応性が低く耐ガス性に優れる、といった好ましい性能を有する。

さらに、本発明の短波染料Sは、1分子中に2～6個のアゾ基を有することが好ましく、かかる構造により、発色性を増強させ、また、色素平面が大きく広がっているために定着性の良い画像を与えることができる。

また、該アゾ基の数は、発色性、定着性の観点から、1分子中4～6個であることがより好ましい。

【0012】

かかる短波染料Sとしては、本明細書で定義される物性を有し、上記課題を解決するものであれば特に限定されないが、下記一般式で表されたポリアゾ染料を挙げることができる。

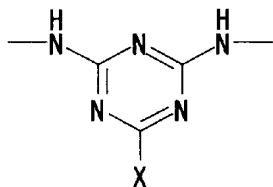
(D)<sub>n</sub>-Y

上記一般式において、Dは互いに共役した2～3個のアゾ基と、合計で20個以上のπ電子を有する3～4個の芳香族環より構成される発色団からなる色素残基を表し、nは1もしくは2であり、nが1の時、Yは水素原子を表し、nが2の時、Yは2価の連結基を表す。なお、発色団を構成する芳香族環は複素環であっても炭化水素環であっても良いが、好ましくは炭化水素環である。芳香族環上のπ電子の数は、発色団を構成する芳香族環が縮合環である場合には縮合環全体としてのπ電子の数を数えるものとし、例えばナフタレン環は10個のπ電子である。Yで表される2価の連結基は、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環残基、-CO-、-SO<sub>n</sub>-（nは0、1、2）、-NR-（Rは水素原子、アルキル基、アリール基を表す）、-O-、およびこれらの連結基を組み合わせた二価の基であり、さらにそれらはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホンアミド基等の置換基を有していても良い。中でも好ましい連結基の例としては、-NH-CO-NH-、-NH-CS-NH-、及び下記一般式の基を挙げることができる。

【0013】



【化 1】



【0014】

上記一般式において、Xは水酸基、スルホ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含む）、またはアルキルもしくはアリールスルフェニル基を表し、各基はさらに置換基を有していても良い。

【0015】

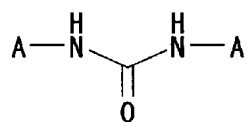
例えば、かかる短波染料Sとしては、市販のC.I. Direct Red 84、同Brown 106、同Brown 202が有用であり、中でも多くの黒染料の色調調整に使用でき発色性、堅牢性、定着性にも優れるC.I. Direct Red 84が特に有用である。

【0016】

さらに、以下に本発明で好ましく用いられる短波染料Sの例を遊離の酸の構造で示すが、任意の塩として用いても良いことは言うまでもない。

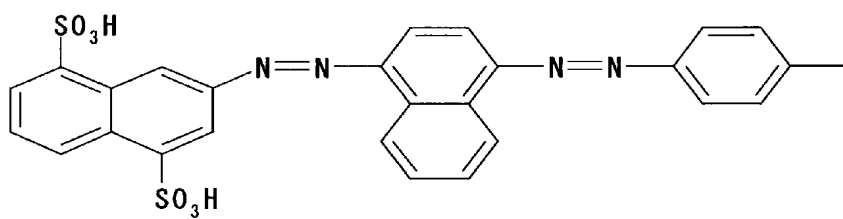
好ましいカウンターカチオンとしては、アルカリ金属（例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム）、アンモニウム、及び有機のカチオン（例えばピリジニウム、テトラメチルアンモニウム、グアニジニウム）を挙げることができる。

【0017】

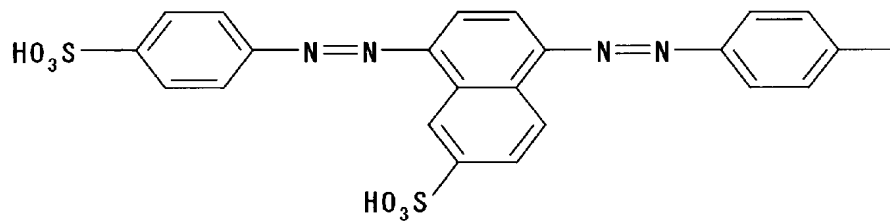


A

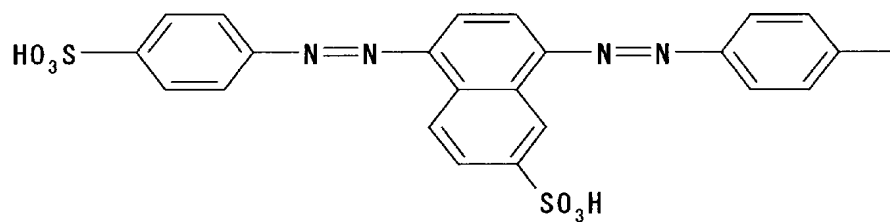
1



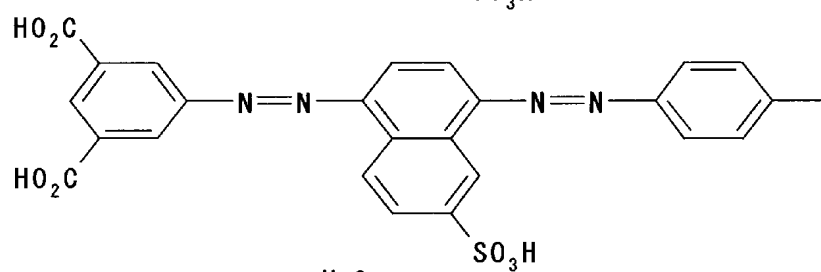
2



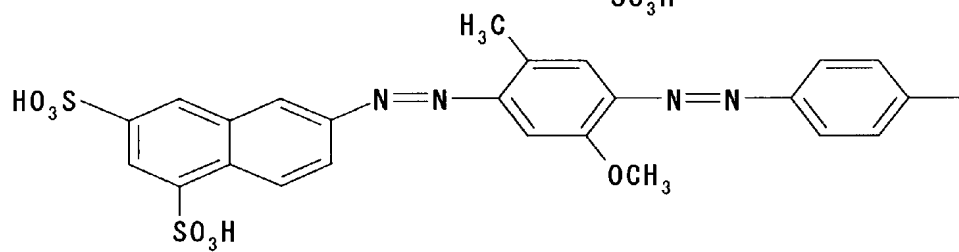
3



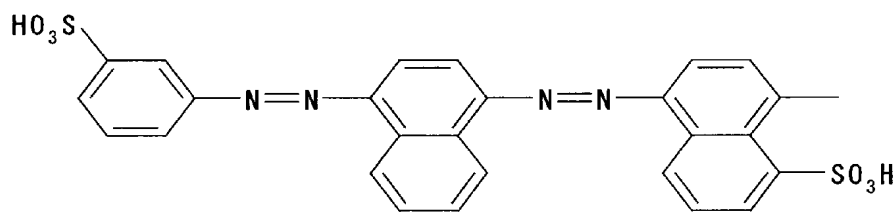
4

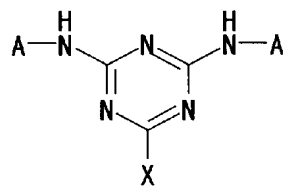


5



6

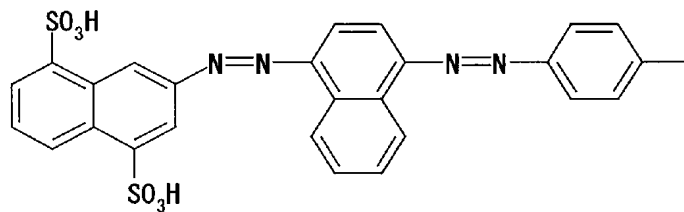




A

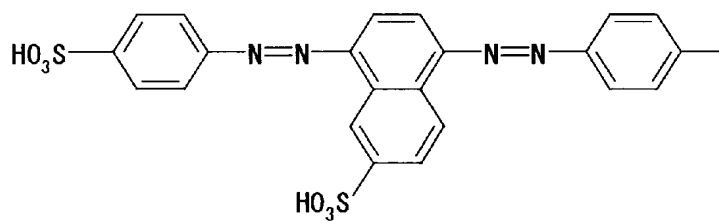
X

7



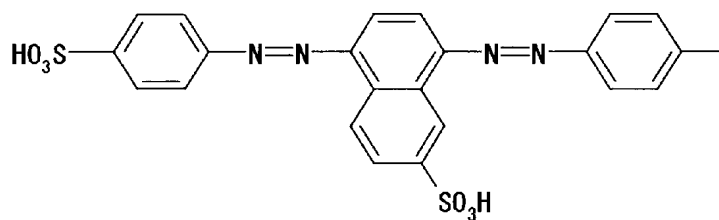
$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$

8



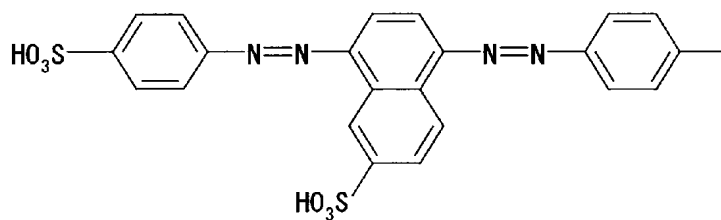
$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$

9



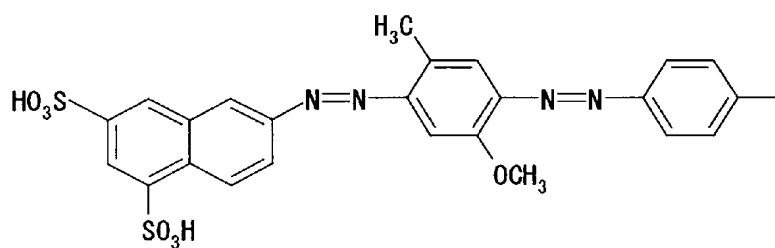
$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$

10



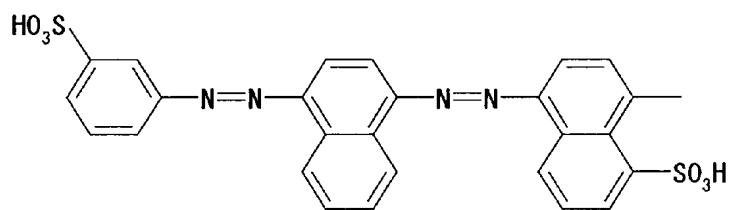
$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$

11

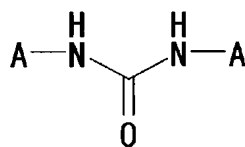


$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$

12

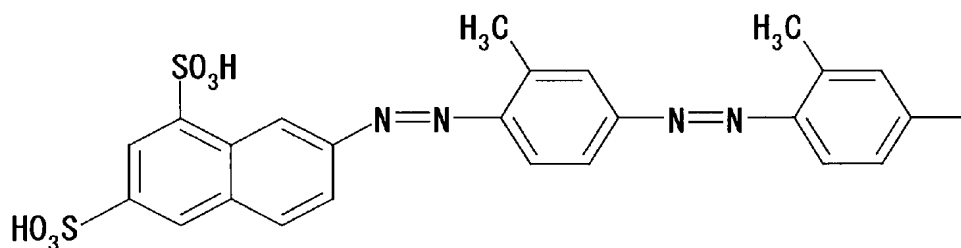


$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$

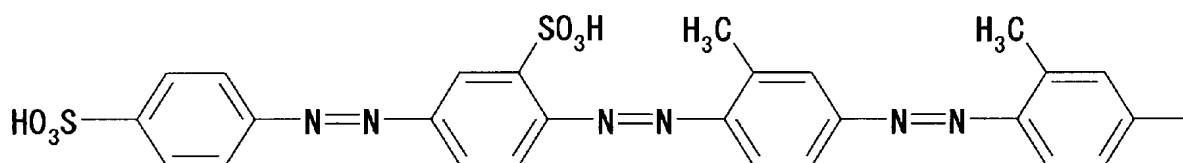


A

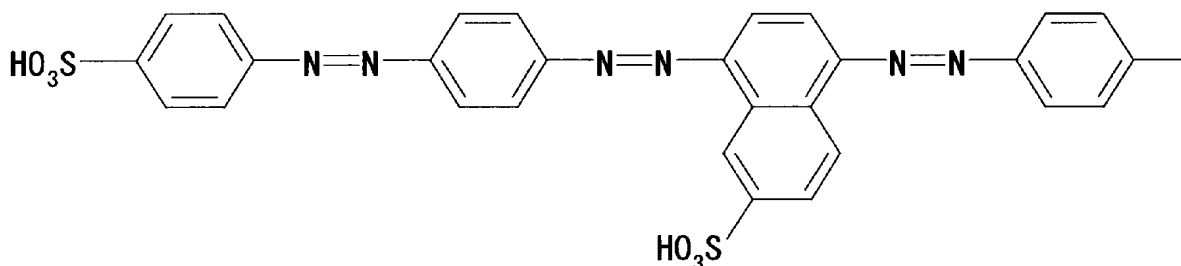
13



14



15



## 【 0 0 2 0 】

中でも、C.I. Direct Red 84（上記化合物例2のNa塩）、同Brown 106（上記化合物例14のNa塩）は、市販染料として入手可能なため好適であり、中でも多くの黒染料の色調調整に使用でき、発色性，堅牢性，定着性にも優れるC.I. Direct Red 84が特に有用である。

尚、市販の染料以外の上記短波染料Sについても、カラーインデックス第4巻（The Society of Dyers and Colourists 発行）に記載されているC.I. Direct Red 84、もしくは同Brown 106の合成ルートに従って、市販の原料から容易に合成できる。

## 【 0 0 2 1 】

本発明の黒インク組成物は、上記短波染料Sをインク中に0.1～4質量%、好ましくは0.5～3.0質量%、特に好ましくは1.0～2.5質量%含有することが好ましいが、所望により、適宜変更することも可能である。

# 【0022】

本発明の黒インク組成物は、1分子中に2～4個の互いに共役するアゾ基を有する水溶性黒染料、好ましくは吸収極大波長が550nmよりも長波長側に吸収極大を有する水溶性黒染料（以降「長波染料L」と記す）を含有することが好ましい。また、かかる長波染料Lを、上記短波染料Sと併用することで、良好な黒色調を得ることができる。

# 【0023】

さらに、長波染料Lは、前記アゾ基の共役位に水酸基を有することや、あるいは発色団中の複素環の数が1個以下であることが、理由は定かではないが高い発色性、黒色調に相応しい半値幅の広い吸収特性、及びインク安定性を確保する上で好ましい。

一般に、アゾ基の共役位に水酸基を有する染料は、受像材料の種類や印字物の保存条件によっては、光や空気中の活性ガスに対する堅牢性が劣る場合があるので、長波染料Lとしては、会合性を有し、物理的に反応を抑制できる性質を有するものが更に好ましい。

染料が会合状態であるかどうかについては、溶媒種もしくは染料濃度を振って可視吸収スペクトルを測定し、その吸収極大波長、モル吸光係数および波形の変化を調べることで染料が会合性を有するかどうかを判断し、それらの溶液物性と受像材料上での染料の吸収スペクトルとの比較から容易に判断できる。

具体的には、特願2004-65569号で定義されている、0.1mmol/l染料水溶液を光路長1cmのセルを使用して測定した可視域吸収の極大波長におけるモル吸光係数（ $\epsilon_1$ ）と、0.2mol/l水溶液を光路長5 $\mu$ mの液晶セルを使用して測定した時のモル吸光係数（ $\epsilon_2$ ）の間で、 $\epsilon_1/\epsilon_2 > 1.2$ の関係が成り立つ染料が好ましい。

# 【0024】

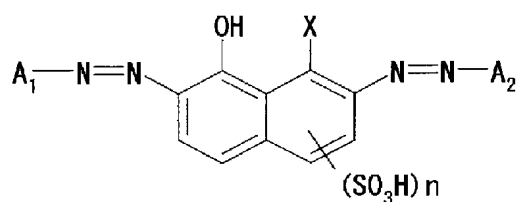
本発明で好ましく用いられる、吸収極大波長が550nmよりも長波長側に吸収極大を有する長波染料Lの中でも、以下の一般式に該当するものが特に好ましい。

下記一般式では染料を遊離の酸の構造で示すが、実際の使用にあたっては塩の形で用いても良いことは言うまでもない。

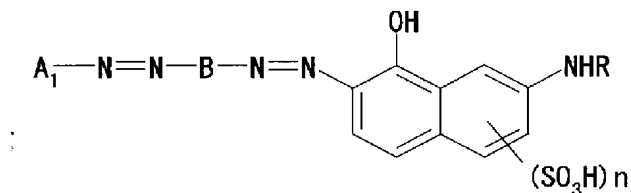
# 【0025】

## 【化5】

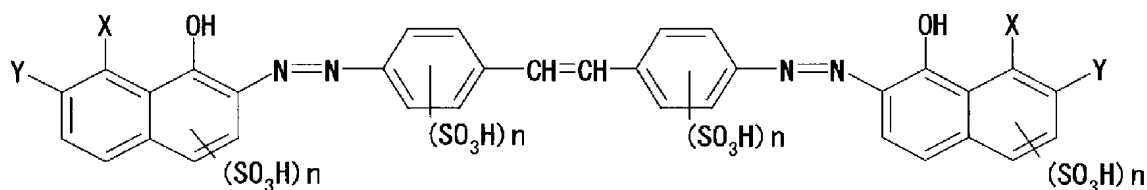
### 一般式 1



### 一般式 2



### 一般式 3



【0026】

上記一般式1～3において、同一分子中に同じ記号で表される置換基が複数個存在する場合には、それらは互いに同じであっても異なっても良い。Xはアミノ、水酸基または水素原子を表す。Yは水素原子もしくはアミノ基を表す。Rは、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、またはスルホニル基を表す。有していても良い置換基としては、ハロゲン原子、イオン性親水性基（スルホ基、カルボキシ基など）、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アシルアミノ基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基などを代表的なものとして挙げることができる。nは0～3までの整数を表し、スルホ基はベンゼン環もしくはナフタレン環の任意の位置で置換してよい。A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>はそれぞれ一価の芳香族基、または複素環基を表す。Bは2価の芳香族基、または複素環基を表す。A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>は更にアゾ基で置換されていても良い。A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、Bは更に置換基を有していても良い。染料の発色団中に含まれる複素環の数は1以下であることが好ましい。また、これらの一般式で表される染料の一部が解離して、遷移金属が配位したキレート染料を形成していてもよい。

【0027】

上記一般式の中でも、一般式1もしくは一般式2で表される染料が好ましく、中でも一般式1の染料が特に好ましい。一般式1の染料の中でもXがアミノ基もしくは水酸基である染料が好ましく、水酸基であるものが特に好ましい。また、堅牢性の観点から、染料に電子吸引性基が置換しているか、もしくはA<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、Bのいずれかが複素環であるものが好ましい。

好ましい電子吸引性基としては、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、スルファモイル基、カルバモイル基、エステル基等を挙げることができる。

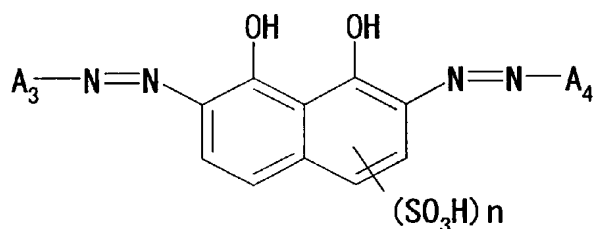
好ましい複素環の例としては、縮合環を有してよい、ピラゾール、チアゾール、イソチアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ピリジンを挙げることができる。

一般式1の中でも特に好ましいものは、下記一般式4で表される化合物である。

【0028】

【化6】

一般式4

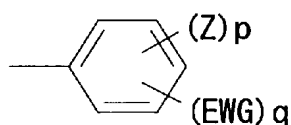


【0029】

一般式4において、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>は、夫々互いに独立して、複素環基または一般式5で表されるアリール基を示す。nは、0～3までの整数を表す。

【0030】

## 一般式 5



## 【0031】

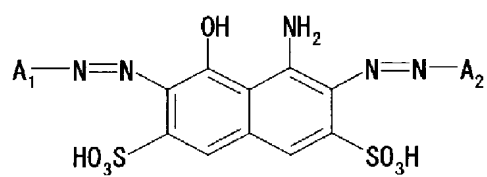
一般式 5 において、EWG (Electron Withdrawing Group) は、ニトロ基、シアノ基、アゾ基、スルファモイル基、カルバモイル基、エステル基からなる群から選択される電子吸引性基であり、好ましくは、ニトロ基またはアゾ基を表す。Z はアルキル基、アルコキシ基、スルホ基、カルボキシル基、アミノ基、アシルアミノ基より選ばれる置換基を表す。EWG、Z で表される置換基は更に置換基を有していても良い。p は 0 から 4 までの整数を表す。q は 0 から 3 までの整数、好ましくは 1 または 2 を表す。

## 【0032】

以下に好ましい長波染料 L の例を遊離の酸の構造で示すが、任意の塩として用いても良いことは言うまでもない。

好ましいカウンターカチオンとしては、アルカリ金属（例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム）、アンモニウム、及び有機のカチオン（例えばピリジニウム、テトラメチルアンモニウム、グアニジニウム）を挙げることができる。

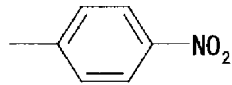
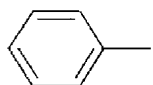
## 【0033】



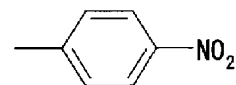
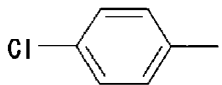
$A_1$

$A_2$

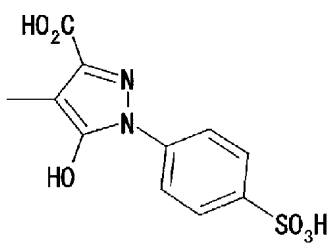
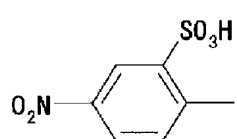
1-1



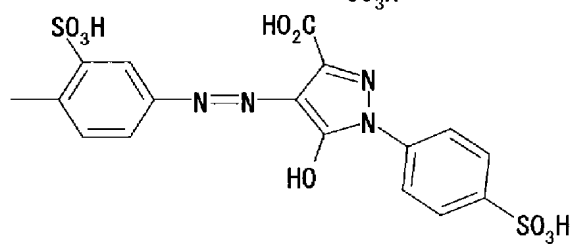
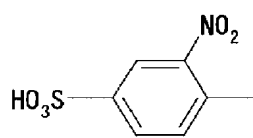
1-2



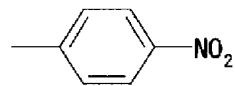
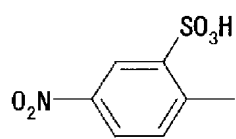
1-3



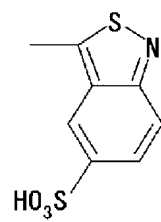
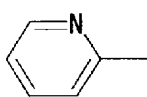
1-4



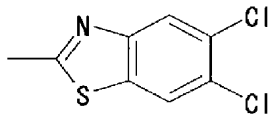
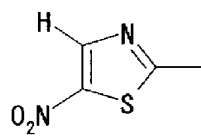
1-5



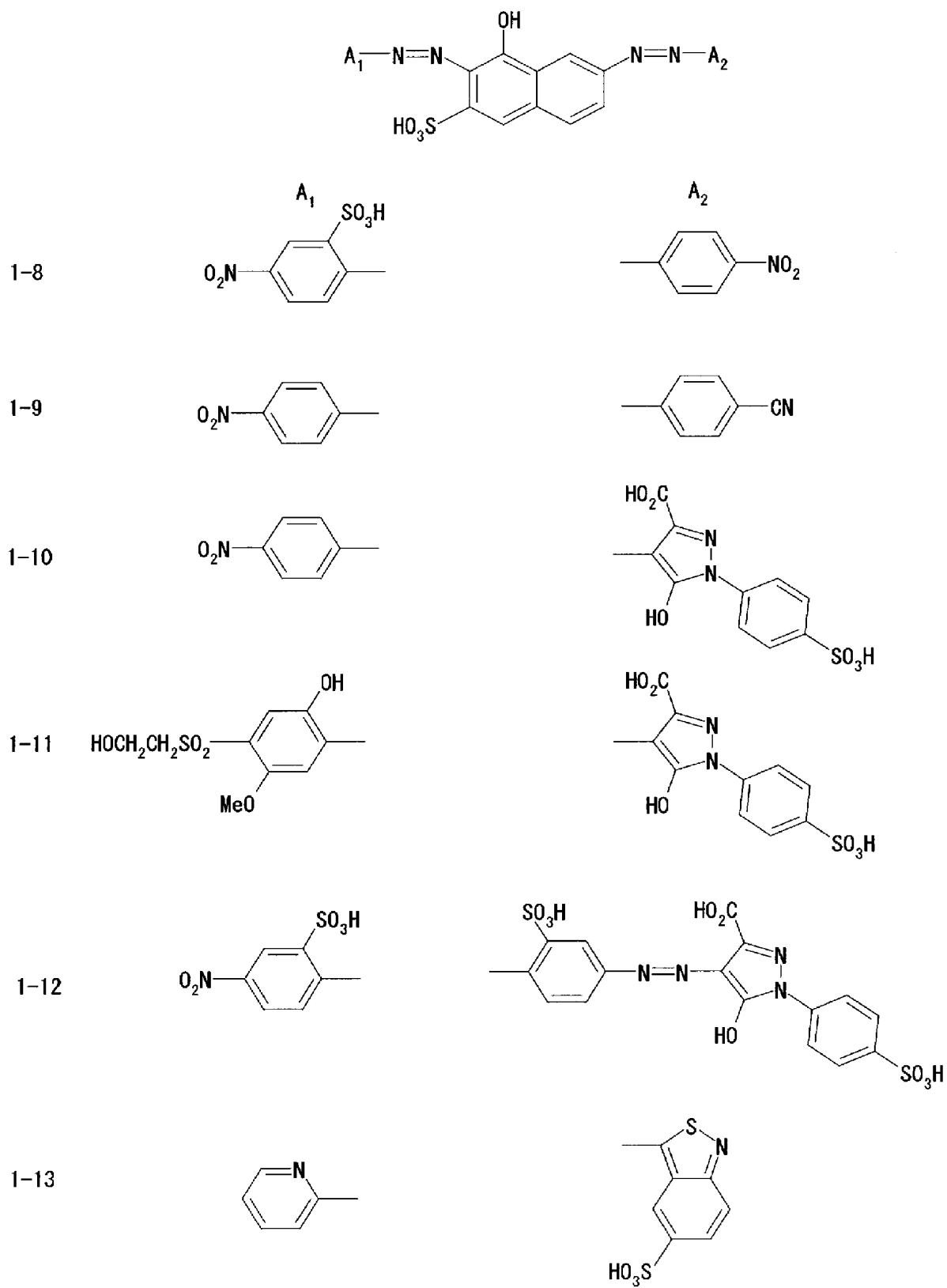
1-6

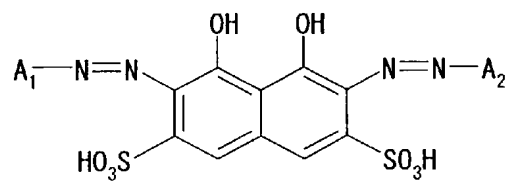


1-7





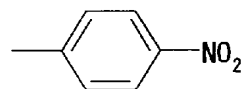
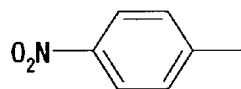




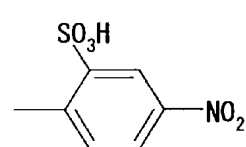
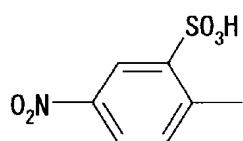
A<sub>1</sub>

A<sub>2</sub>

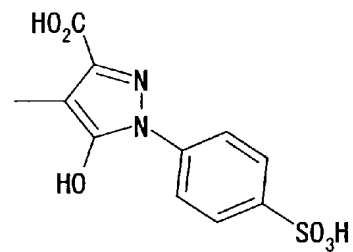
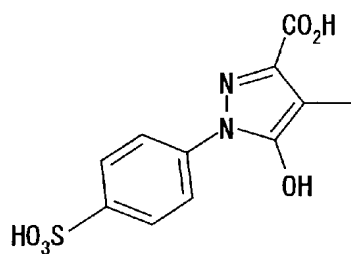
1-14



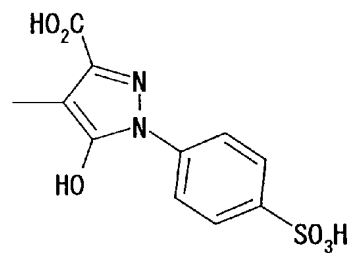
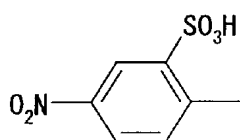
1-15



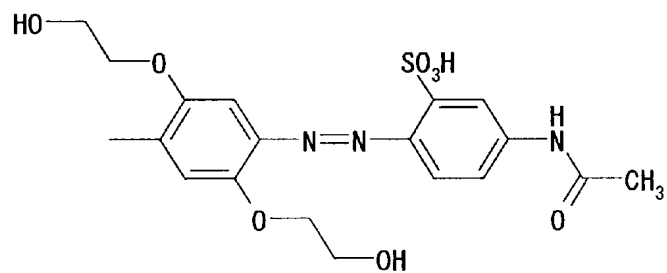
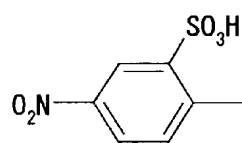
1-16



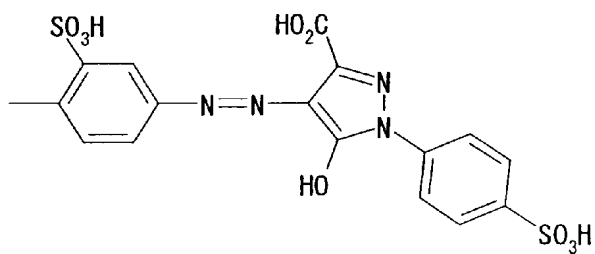
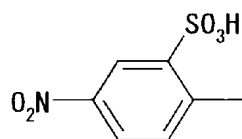
1-17



1-18

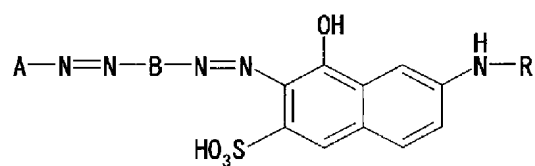


1-19



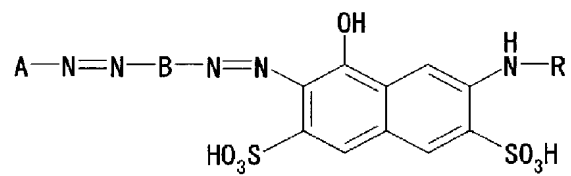
【 0 0 3 6 】

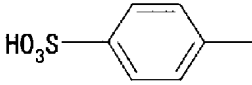
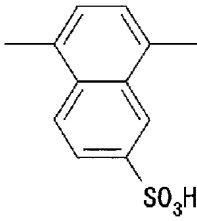
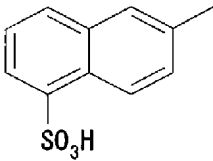
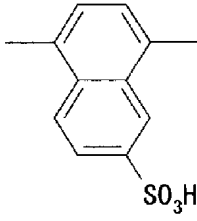
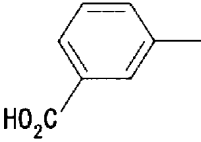
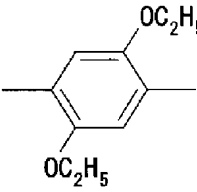
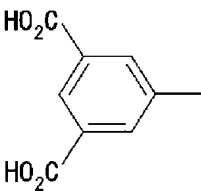
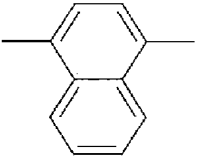
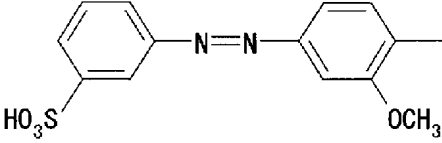
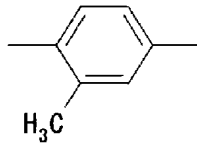
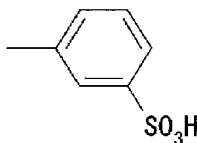
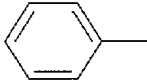
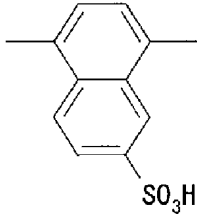
【 化 1 1 】

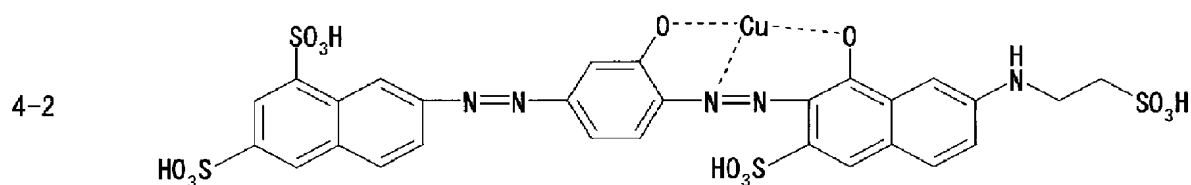
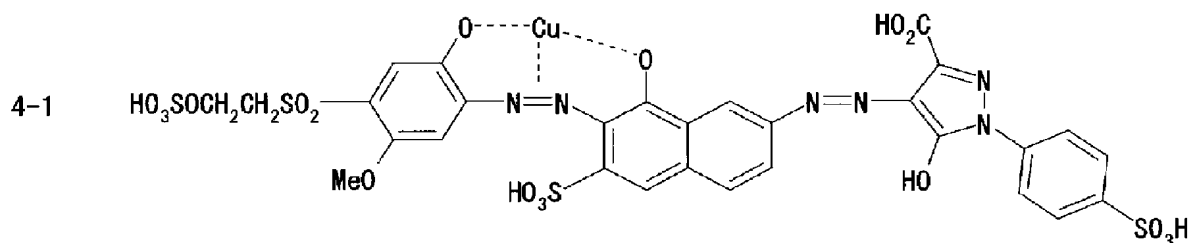
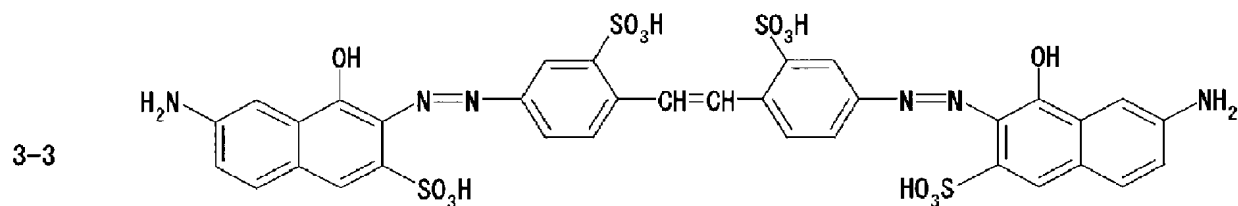
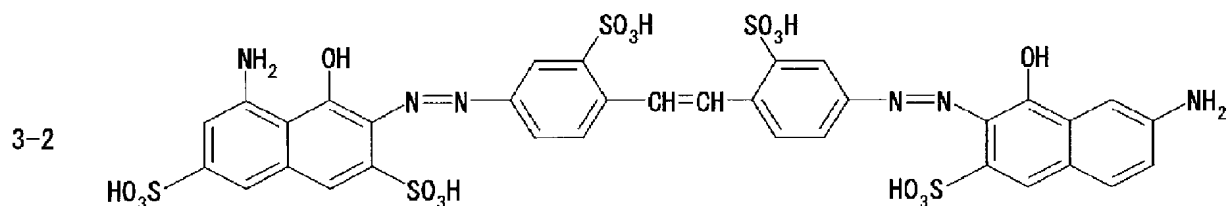
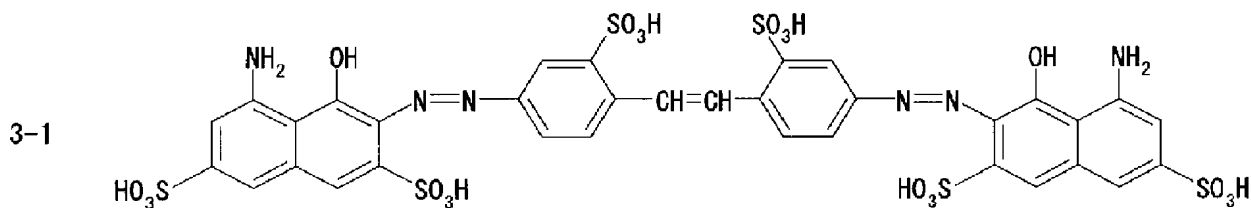


	A	B	R
2-1			H
2-2			H
2-3			H
2-4			H
2-5			H
2-6			-CH2CO2H
2-7			

【 0 0 3 7 】



	A	B	R
2-8			H
2-9			H
2-10			H
2-11			H
2-12			
2-13			-COCH <sub>3</sub>



【 0 0 3 9 】

上記式で表される染料以外に、特開平 1 0 - 1 3 0 5 5 7 号、同 9 - 2 5 5 9 0 6 号、同 7 - 9 7 5 4 1 号、同 6 - 2 3 4 9 4 4 号、欧州特許 9 8 2 3 7 1 A 1 号、特開 2 0 0 2 - 3 0 2 6 1 9 号、同 2 0 0 2 - 3 2 7 1 3 1 号、同 2 0 0 2 - 2 6 5 8 0 9 号、国際公開特許 2 0 0 0 - 4 3 4 5 0 号、同 2 0 0 0 - 4 3 4 5 1 号、同 2 0 0 0 - 4 3 4 5 2 号、同 2 0 0 0 - 4 3 4 5 3 号、同 2 0 0 3 - 1 0 6 5 7 2 号、同 2 0 0 3 - 1 0 4 3 3 2 号各公報に記載の染料も、長波染料 L として好ましく用いることができる。

【 0 0 4 0 】

本発明の黒インク組成物は、上記長波染料 L をインク中に好ましくは 0 . 2 ~ 3 0 質量

%、特に好ましくは0.5～15質量%、最も好ましくは1～10質量%含有することが好ましい。

本発明の短波染料Sと長波染料Lとの比率は、長波染料Lに対して、短波染料Sが1～50質量%となることが好ましく、5～40質量%となることが更に好ましく、10～30質量%となることが最も好ましい。

#### 【0041】

##### 【インク】

本発明のインクは、少なくとも一種の本発明の水溶性染料を含有するインクを意味する。本発明のインクは、媒体を含有させることができるが、媒体として溶媒を用いた場合は特にインクジェット記録用インクとして好適である。

本発明のインクは、媒体として、親油性媒体や水性媒体を用いて、それらの中に、本発明の染料を溶解及び／又は分散させることによって作製することができる。好ましくは、水性媒体を用いる場合である。水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。前記水混和性有機溶剤の例は特開2003-306623号公報に記載のものが使用できる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。本発明のインクには、媒体を除いたインク用組成物も含まれる。

#### 【0042】

本発明のインクは、必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果を害しない範囲内において含有しうる。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤（湿潤剤）、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤（特開2003-306623号公報を参照）が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。

#### 【0043】

上記のインクジェット記録用インクの調製方法については、先述の特許文献以外にも特開平5-295312号、同7-97541号、同7-82515号の各公報に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

#### 【0044】

本発明のインクジェット用インクには、本発明の短波染料S、長波染料Lとともに、他の染料を併用してもよい。2種類以上の染料を併用する場合は、染料の含有量の合計が、インクジェット記録用インク100質量部中に、0.1質量部以上30質量部以下含有するのが好ましく、0.2質量部以上20質量部以下含有するのがより好ましく、0.5～15質量部含有するのがさらに好ましい。

#### 【0045】

本発明のインクは、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、本発明のインクのほかにマゼンタ色調インク、シアン色調インク、及びイエロー色調インクを用いることができ、各色についてそれぞれ濃淡2色のインクを用いることもできる。更には、ブルーやオレンジといった中間色調のインクを用いることもできる。

#### 【0046】

本発明におけるインクジェット記録用インク、及びフルカラーの画像形成に用いる各色のインクに用いることのできる染料としては、各々任意のものを使用する事が出来るが、例えば特開2003-306623号公報の段落番号0090～0092に記載の各染料が利用できる。

#### 【0047】

##### 【インクジェット記録方法】

本発明のインクジェット記録方法は、前記インクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、公知の受像材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153

989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成する。受像材料としては支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料が好ましい。なお、本発明のインクジェット記録方法として特開2003-306623号公報の段落番号0093～0105の記載が適用できる。

#### 【0048】

画像を形成する際に、光沢性や耐水性を与えたり耐候性を改善する目的からポリマーラテックス化合物を併用してもよい。ラテックス化合物を受像材料に付与する時期については、着色剤を付与する前であっても、後であっても、また同時であってもよく、したがって添加する場所も受像紙中であっても、インク中であってもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物として使用しても良い。具体的には、特開2002-166638号、特開2002-121440号、特開2002-154201号、特開2002-144696号、特開2002-080759号、特願2000-299465号、特願2000-297365号に記載された方法を好ましく用いることができる。

#### 【0049】

インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に添加しても、カールを防止することができる。

#### 【0050】

本発明のインクは、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

#### 【0051】

##### 〔実施例〕

以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

##### 【実施例1】

#### 【0052】

下記の成分に超純水（抵抗値18MΩ以上）を加え1リッターとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後、平均孔径0.25μmのマイクロフィルターで減圧濾過して黒インク組成物であるブラックインク液 Bk-101を調製した。

#### 【0053】

〔ブラックインク Bk-101処方〕

（固形分）

長波染料L（長波染料Lの化合物例1-19のLi塩）	60g/l
短波染料S（短波染料Sの化合物例2のNa塩：C.I.Direct Red 84）	15g/l
プロキセル	5g/l
尿素	20g/l
ベンゾトリアゾール	3g/l

（液体成分）

ジエチレングリコールモノブチルエーテル (DGB)	100g/l
グリセリン (GR)	125g/l
ジエチレングリコール (DEG)	100g/l
2-ピロリドン	100g/l
トリエタノールアミン (TEA)	30g/l
サーフィノールSTG (エアープロダクツ社) (SW)	10g/l

# 【0054】

このブラックインク液 Bk-101において、短波染料Sを下表の短波染料S（カウンターカチオンはいずれもNa塩）、及び下記比較染料に変更したインク液を下表のようにそれぞれ作製した。

# 【0055】

## 【表1】

（表1）

	長波染料L		短波染料S		短波染料S	
	染料種	g/l	染料種	g/l	染料種	g/l
<u>Bk-101（本発明）</u>	1-19のLi塩	60	2	15	-	-
<u>Bk-102（本発明）</u>	1-19のLi塩	60	3	15	-	-
<u>Bk-103（本発明）</u>	1-19のLi塩	60	4	15	-	-
<u>Bk-104（本発明）</u>	1-19のLi塩	60	8	15	-	-
<u>Bk-105（本発明）</u>	1-19のLi塩	60	10	15	-	-
<u>Bk-106（本発明）</u>	1-19のLi塩	60	14	15	-	-
<u>Bk-107（比較例）</u>	1-19のLi塩	60	A	15	-	-
<u>Bk-108（比較例）</u>	1-19のLi塩	60	B	15	-	-
<u>Bk-109（比較例）</u>	1-19のLi塩	60	A	10	B	5
<u>Bk-110（比較例）</u>	1-19のLi塩	60	C	15	-	-

# 【0056】

色補正用染料として用いた短波染料Sの化合物例2（C.I. Direct Red 84）の水中における吸収： $\lambda_{\max}$ =472nm、半値幅=130nm

その他の本発明の短波染料Sも $\lambda_{\max}$ >460nm、半値幅>110nm以上であり、本発明の条件を満たしていた。

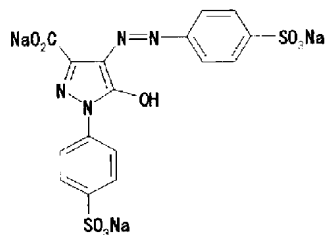
# 【0057】

比較例の色補正用染料の構造

# 【0058】



## 比較染料 A

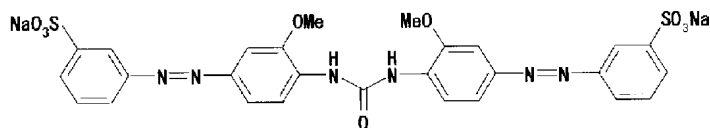


C. I. Acid Yellow 23

 $\lambda_{\max} = 426\text{nm}$ 

半値幅 = 99nm

## 比較染料 B

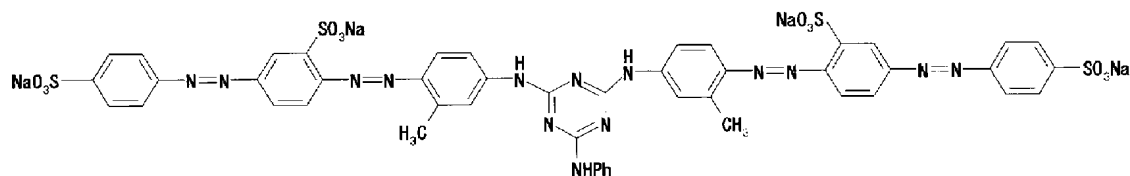


C. I. Direct Yellow 120

 $\lambda_{\max} = 406\text{nm}$ 

半値幅 = 96nm

## 比較染料 C (特開2002-332426の合成例 1)

 $\lambda_{\max} = 435\text{nm}$ 

## 【0059】

これらのインクをEPSON社製インクジェットプリンターPM-980Cのブラック用インクカートリッジに装填し、グレーに関して階段状に濃度が変化した画像パターン、及び文字パターンを印字させた。

ここで使用した受像シートは、富士写真フイルム(株)製インクジェットペーパー「画彩」写真仕上げを用いた。

## 【0060】

1) 色相の評価は、グレーの階段パターンで、各印字濃度におけるグレーの色調を目視で判断して、各濃度において好ましいグレー色調を示すものをA、グレーバランスが崩れる濃度が散見されるものをB、殆どの濃度でグレーバランスが崩れたものをCとした。

## 【0061】

2) ブラック色素の画像保存性については、グレー印字サンプルを用いて、以下の評価を行った。画像保存性の評価は、階段状パターンの濃度を、ステータスAフィルターを搭載したX-rite 310濃度測定機を用いて測定し、 $D_{vis} = 1.0$ 付近の点を基準点として、その濃度変化を測定することにより行った。

## 【0062】

2-1) 光堅牢性は、印字直後の上記濃度( $D_B$ 、 $D_G$ 、 $D_R$ )  $C_i$ を測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光(8万5千ルクス)を10日照射した。その後再び濃度 $C_f$ を測定し染料残存率 $C_f/C_i \times 100$ を求め評価を行った。

染料残像率が $D_B$ 、 $D_G$ 、 $D_R$ すべてにおいて80%以上の場合をA、一部でも70~80%となった場合をB、一部でも70%未満となった場合をCとした。

2-2) 耐オゾン性については、オゾンガス濃度が10ppmに設定されたボックス内に試料を20時間放置し、オゾンガス下放置前後のパターンSの濃度をX-rite 310にて測定し、染料残存率を求め評価した。

ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター（モデル：OZG-EM-01）を用いて設定した。

染料残像率が $D_B$ 、 $D_G$ 、 $D_R$ すべてにおいて80%以上の場合をA、一部でも70～80%となった場合をB、一部でも70%未満となった場合をCとした。

【0063】

3) ブラックインクの高湿下における画像にじみについては、文字印字サンプルを用いて、25℃90%RHの条件下72時間保存後の画像にじみを目視にて判断した。

滲みが認められないものをA、文字周辺に色補正染料の色相が若干認められるものをB、明らかに色補正染料が文字周辺に滲み出したものをCとした。

【0064】

結果を下記に示す。

【0065】

【表2】

(表2)

インクNo.	色相	耐光性	耐オゾン性	画像にじみ
<u>Bk-101 (本発明)</u>	A	A	A	A
<u>Bk-102 (本発明)</u>	A	A	A	A
<u>Bk-103 (本発明)</u>	A	A	A	A
<u>Bk-104 (本発明)</u>	A	A	A	A
<u>Bk-105 (本発明)</u>	A	A	A	A
<u>Bk-106 (本発明)</u>	A	A	A	A
<u>Bk-107 (比較例)</u>	C	C	C	C
<u>Bk-108 (比較例)</u>	C	C	B	B
<u>Bk-109 (比較例)</u>	C	C	C	C
<u>Bk-110 (比較例)</u>	B	B	B	B

【0066】

以上の結果より本発明のインク液は色相、堅牢性、画像にじみに関して優れていることが明らかである。

【実施例2】

【0067】

実施例1におけるブラックインクBk-101の調製に用いた長波染料L(1-19のLi塩)を、表3に示す染料に変更した以外は、実施例1と同様にしてブラックインク液201～210を調製した。

実施例1と同様の評価を行った結果を表4に示す。

【0068】

【表 3】

(表 3)

	長波染料 L		短波染料 S	
	染料種	g/l	染料種	g/l
Bk-201 (本発明)	1-19のNa塩	60	2のNa塩	15
Bk-202 (本発明)	1-15のLi塩	60	2のNa塩	15
Bk-203 (本発明)	1-16のLi塩	60	2のNa塩	15
Bk-204 (本発明)	1-17のLi塩	60	2のNa塩	15
Bk-205 (本発明)	1-18のLi塩	60	2のNa塩	15
Bk-206 (本発明)	1-2のNa塩	60	2のNa塩	15
Bk-207 (本発明)	4-2のNa塩	60	2のNa塩	15
Bk-208 (比較例)	1-18のLi塩	60	比較染料 A	15
Bk-209 (比較例)	1-18のLi塩	60	比較染料 B	15
Bk-210 (比較例)	1-18のLi塩	60	比較染料 C	15

【0069】

【表 4】

(表 4)

インク No.	色相	耐光性	耐オゾン性	画像にじみ
Bk-201 (本発明)	A	A	A	A
Bk-202 (本発明)	A	A	A	B
Bk-203 (本発明)	A	B	B	A
Bk-204 (本発明)	A	B	A	A
Bk-205 (本発明)	A	A	A	A
Bk-206 (本発明)	A	A	A	B
Bk-207 (本発明)	A	A	B	A
Bk-208 (比較例)	C	C	B	B
Bk-209 (比較例)	C	C	C	C
Bk-210 (比較例)	B	B	B	B

### 【0070】

上記表の通り、本発明のインク液は色相、堅牢性、画像にじみに関して優れていることが示された。

### 【実施例3】

#### 【0071】

下記の成分に抵抗値18M $\Omega$ 以上の超純水を加え1リッターとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後、平均孔径0.25 $\mu$ mのマイクロフィルターで減圧濾過してブラックインク液 Bk-301を調製した。Bk-302～310を表5のように短波染料を変更して調製した。

#### 【0072】

〔ブラックインク Bk-301処方〕

（固形分）

長波染料L（1-19のNa塩）	60g/l
短波染料S（短波染料Sの化合物例2のNa塩：C.I.Direct Red 84）	15g/l
プロキセル	5g/l
尿素	20g/l
ベンゾトリアゾール	3g/l

（液体成分）

トリエチレングリコール（TEG）	80g/l
グリセリン（GR）	120g/l
トリエチレングリコールモノブチルエーテル（TGB）	70g/l
1,5-ペンタンジオール（PTD）	60g/l
イソプロパノール（IPA）	20g/l
トリエタノールアミン（TEA）	8g/l
サーフィノールSTG（エアープロダクツ社）（SW）	10g/l

このブラックインク液において、短波染料Sのみを下表の染料種を変更したインク液をそれぞれ作製した。

#### 【0073】

【表 5】

(表 5)

	長波染料 L		短波染料 S		短波染料 S	
	染料種	g/l	染料種	g/l	染料種	g/l
Bk-301 (本発明)	1-19のNa塩	60	2	15	-	-
Bk-302 (本発明)	1-19のNa塩	60	3	15	-	-
Bk-303 (本発明)	1-19のNa塩	60	4	15	-	-
Bk-304 (本発明)	1-19のNa塩	60	8	15	-	-
Bk-305 (本発明)	1-19のNa塩	60	10	15	-	-
Bk-306 (本発明)	1-19のNa塩	60	14	15	-	-
Bk-307 (比較例)	1-19のNa塩	60	A	15	-	-
Bk-308 (比較例)	1-19のNa塩	60	B	15		
Bk-309 (比較例)	1-19のNa塩	60	A	10	B	5
Bk-310 (比較例)	1-19のNa塩	60	C	15	-	-

## 【0074】

これらのインクをCANON社製インクジェットプリンターPIXUS990iのブラック用インクカートリッジに装填し、グレーに関して階段状に濃度が変化した画像パターン、及び文字パターンを印字させた。

ここで使用した受像シートは、富士写真フイルム（株）製インクジェットペーパー「画彩」写真仕上げを用いた。

画像堅牢性の評価も、実施例1と同様にして行った。

## 【0075】

結果を下記に示す。

## 【0076】

【表 6】

(表 6)

インク N o .	色相	耐光性	耐 オ ゾ ン 性	高湿 滲 み
Bk-301 (本発明)	A	A	A	A
Bk-302 (本発明)	A	A	A	A
Bk-303 (本発明)	A	A	A	A
Bk-304 (本発明)	A	A	A	A
Bk-305 (本発明)	A	A	A	A
Bk-306 (本発明)	A	A	A	A
Bk-307 (比較例)	C	C	C	C
Bk-308 (比較例)	C	C	B	B
Bk-309 (比較例)	C	C	C	C
Bk-310 (比較例)	B	B	B	B

【 0 0 7 7 】

以上の結果から、本発明のインク液は色相、堅牢性、画像にじみに関して優れていることが明らかである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 多量添加または他の色補正用染料を必要とせずに、優れた黒色調と高濃度の印刷が可能となり、且つ、発色性、定着性、堅牢性に優れた色補正染料を含む黒インク組成物を提供する。

【解決手段】 水溶媒における可視域吸収スペクトルの吸収極大が440～540nm、かつ半値幅が90nm～200nmを示す単一化合物を含む水溶性染料を含有する黒インク組成物。

【選択図】 なし

## 出願人履歴

0 0 0 0 0 5 2 0 1

19900814

新規登録

5 0 1 2 6 6 5 4 5

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

富士写真フイルム株式会社